Physik.

Versuche über quantitative Spektralanalyse

insbesondere den Nachweis von Vanadium im Stahl und die Untersuchung von Mineralien des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel/Rh.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

genehmigt

von der philosophischen Fakultät

der

Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität

zu Bonn.

Von

Wilhelm Siemeister, Studienassessor,

aus Niederbieber, Kr. Neuwied.

Wiesbaden 1936.

Berichterstatter:

Professor Dr. **H. Konen.**

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Vollständiger Separatabdruck
aus der Zeitschrift für analytische Chemie. Band 105, Heft 1/2.
1936. Wiesbaden.

Versuche über die quantitative Spektralanalyse, insbesondere den Nachweis von Vanadium im Stahl und die Untersuchung von Mineralien des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel/Rh.

Dissertation

Von

W. Siemeister, Studienassessor, Neuwied.

[Eingegangen am 15. Januar 1936.]

Einleitung.

Die quantitative Emissionsspektralanalyse findet, wie die Veröffentlichungen der letzten Jahre gezeigt haben, auf allen Gebieten von Wissenschaft und Technik stärkere Anwendung. Die Verwendung von erstklassigem Material für Qualitätswaren, die größeren Beanspruchungen und Anforderungen, welche die Technik an die Werkstoffe stellt, verlangen, um Fehlschläge und Unkosten zu vermeiden, sehr oft den Nachweis kleiner Beimengungen oder Verunreinigungen, da diese einen großen Einfluß auf die Materialeigenschaften haben können. Die Beschleunigung der Herstellungsverfahren verlangt andererseits analytische Schnellverfahren, die trotzdem eine gewisse Genauigkeit verbürgen müssen. Die Untersuchung von geochemischen Zusammenhängen, die Feststellung geringster Spuren von Elementen in Mineralien, die Erforschung neuer Erzlagerstätten, sind Gebiete, auf denen die Spektralanalyse wertvolle Ergebnisse gezeitigt hat. Auch in der Medizin hat sie mit Erfolg Anwendung gefunden; ich erinnere nur an die Arbeiten von Wa. und We. Gerlach[1]), von M. Klostermann[2]), von H. Kockel[3]) und anderen. O. Hönigschmid und Käte Kempter[4]) haben bei ihren Untersuchungen von Calcium auf Spuren von Strontium zwecks Atomgewichtsbestimmungen die Überlegenheit der Spektralanalyse über chemische Methoden dargetan. Es ist nicht notwendig, an dieser Stelle alle die Gebiete aufzuzählen, in denen die Spektralanalyse mit Erfolg angewendet wird, da in dieser Zeitschrift von A. Schleicher und anderen mehrfach darüber berichtet worden ist.

---

[1]) Die chemische Emissionsspektralanalyse, 2. Teil (1933). — [2]) Naturwissenschaften **14**, 1116 (1927); vergl. diese Ztschrft. **71**, 271 (1927). — [3]) Histochemische Metallnachweise. Virch. Arch. **277** (1930). — [4]) Ztschrft. f. anorg. Chem. **195**, 1 (1931); vergl. diese Ztschrft. **83**, 191 (1931).

Wenn sich auch im Laufe der Untersuchungen gewisse Methoden der quantitativen Spektralanalyse herausgebildet haben, wie etwa die Methode der homologen Linienpaare von Wa. Gerlach und E. Schweitzer, die Methoden der Intensitätsbestimmungen der Linien nach G. Scheibe und anderen oder das Verfahren von Lundegårdh, so haben doch die vielen Arbeiten auf den verschiedensten Gebieten ergeben, daß es keine Universalmethode der quantitativen Spektralanalyse gibt, nach der nun alle Probleme gelöst werden könnten. Hierauf hat schon H. Konen[1]) in den Naturwissenschaften im Jahre 1926 hingewiesen, wo er drei Kriterien angibt, auf die sich eine quantitative Spektralanalyse gründen ließe. Aber auch Wa. und We. Gerlach[2]) legen in ihren Arbeiten dar, daß man eine beste oder rationellste Methode nicht angeben könne. Das Verfahren muß den jeweilig vorliegenden Elementkombinationen angepaßt werden; viele Wege führen hier oft zu dem gleichen Ziel, andere wieder eignen sich nur für ein bestimmtes Elementgemisch, während für andere Grundsubstanzen wieder neue Methoden gesucht werden müssen. Aus diesen Gründen erscheint es notwendig, an möglichst vielen Beispielen Erfahrungen zu sammeln, um für die verschiedenen Kombinationen der Elemente in den mannigfaltigsten Grundsubstanzen Wege zu suchen, die ein Urteil darüber erlauben, was in den gegebenen Fällen erwartet werden kann und was nicht. Es ist zunächst die Frage zu klären, welches Anregungsverfahren der gegebene Untersuchungsstoff erfordert, ob also die Flamme, der elektrische Lichtbogen in seinen verschiedenen Formen oder der kondensierte Funken sich zur Erregung der Spektren eignet. Weiterhin ist festzustellen, in welcher Form die zu untersuchenden Substanzen am besten verwendet werden, ob feste Elektroden oder Flüssigkeitselektroden benutzt werden müssen, oder ob ein Arbeiten mit den gasförmigen Substanzen bessere Resultate verspricht. Auch hinsichtlich der Art und der Dispersion des Spektrographen sind Erfahrungen zu sammeln. Für gewisse Untersuchungen hat der Glasspektrograph größere Vorteile gegenüber dem weit kostspieligeren Spektrographen mit Quarzoptik. Genügt eine bestimmte Dispersion für bestimmte Aufgaben oder müssen höhere Anforderungen gestellt werden? Alle diese Fragen berechtigen dazu, vorliegende Aufgaben zu untersuchen, um mit einem kleinen Teil an der Gesamtlösung des Problems der quantitativen Spektralanalyse beizutragen.

Zu meinen Untersuchungen wurde der Spektrograph für Chemiker mit Quarzoptik von Zeiss benutzt. Dieser Spektrograph wird für viele Analysen in der Technik hinsichtlich seiner Dispersion genügen, für Eisenhüttenlaboratorien ist jedoch entweder eine größere Dispersion

[1]) Naturwissenschaften **14**, 1108 (1926); vergl. diese Ztschrft. **72**, 48 (1927). — [2]) Die chemische Emissionsspektralanalyse, 2. Teil (1933).

erforderlich oder die Benutzung eines Glasspektrographen als Ergänzung anzuraten.

I. Die quantitative Spektralanalyse vanadiumhaltiger Stähle.

Das Vanadium nimmt im periodischen System nach Staigmüller-Nernst[1]) insofern eine besondere Stellung ein, als es das Verbindungsglied zwischen den desoxydierenden und den legierenden Elementen des Eisens bildet. In diesem Verhalten nach zwei Richtungen ist der hohe Wert des Vanadiums zu suchen und wohl auch die Ursache dafür, daß dieses Element bereits in geringen Zusätzen eine Veredelung des Stahles hervorruft. In reinem Eisen ist das Vanadium in allen Verhältnissen löslich, wie aus dem Zustandsdiagramm nach R. Vogel und G. Tammann[2]) hervorgeht. In kohlenstoffhaltigem Stahl löst sich das Vanadium teils im Ferrit, teils bildet es mit Eisen und Kohlenstoff Doppelcarbide. Durch den Zusatz von Vanadium zum Stahl wird die Streckgrenze erhöht und die Dauerbiegefestigkeit verbessert. Daher wird das Vanadium in vielen Konstruktions- und Werkzeugstählen teils allein, teils mit anderen Zusatzelementen wie Chrom, Wolfram, Molybdän und Nickel dem Stahl zulegiert. Folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die Zusammensetzung derartiger Sonderstähle.

%	I	II	III	IV	V
C	0,1—0,5	0,1—0,6	0,1—0,6	0,1—0,6	0,1—0,6
Mn	0,5—1,0	0,4—0,9	0,4—0,9	0,4—0,9	0,4—0,9
Si	0,1	0,4 max	0,4 max	0,4 max	0,4 max
V	0,15—0,3	0,1—1,5	0,1—1,5	0,2—5,0	2,0—5,0
Cr	—	0,7—1,2	10,0—14,0	10,0—14,0	2,0—5,0
W	—	—	—	12,0—19,0	—
Mo	—	—	—	1,8—2,5	—

Da es sich um feste Substanzen handelt, kommt als Anregung zur Emission der Spektrallinien entweder der elektrische Bogen oder der kondensierte Funken in Betracht. Die Benutzung des elektrischen Bogens stellte ich zurück, da seine Verwendung zu viel Material erfordert, sowie aus anderen Gründen. Die Untersuchungen sollten sich auf das ultraviolette Gebiet des Spektrums erstrecken; die Aufnahmen wurden daher mit einem Quarzspektrographen (Spektrograph für Chemiker von Zeiss) gemacht. Die Erregung erfolgte mittels des kondensierten Funkens;

[1]) W. Mathesius, Die physikalischen und chemischen Grundlagen des Eisenhüttenwesens Leipzig (1926). — [2]) Mitt. Kaiser-Wilhelm-Inst. f. Eisenforschung Düsseldorf, **12**, Lief. 19, S. 317 (1930). Abhandlung 164, siehe auch Ztschrft. f. anorg. Chem. **58**, 73 (1908).

die in den Sekundärkreis eingeschaltete Kapazität betrug 1800 *cm*, die Selbstinduktionsspule bestand aus 45 Windungen 0,8 *mm* dicken, blanken Kupferdrahtes, der auf einen Cylinder von 5 *cm* Durchmesser aufgewickelt war. Durch diese Anordnung wurde bei einem Elektrodenabstand von 1,0—1,5 *mm* und einer Stromstärke von 3—4 Ampère das Auftreten der atmosphärischen Linien fast ganz vermieden.

Zum Nachweis der letzten Linien des Vanadiums wurde reinstes Divanadylsulfat in solchen Mengen destillierten Wassers aufgelöst, daß die einzelnen Probelösungen folgende Gewichtsprozente Vanadium enthielten: 1,0, 0,8, 0,4, 0,2, 0,1% V. Durch weiteres Verdünnen dieser Lösungen unter Verwendung geeichter Meßgeräte wurden sodann Lösungen von 0,01, 0,001, 0,0001% V hergestellt. Diese Lösungen wurden nach der Anordnung von F. Löwe in Kohlenäpfchenelektroden, beginnend mit der geringsten Konzentration, um Anreicherungen von Vanadiumsalzdämpfen im Raume zu vermeiden, spektrographiert. Zur Sicherheit lief in der Nähe des Funkenübergangs ein kleiner Ventilator, der für eine Durchmischung der umgebenden Luft sorgte. Um eine gleichmäßige Entladung zu erzielen, muß der Funken auf der Flüssigkeitsoberfläche ruhig kreisen, was bei einem Elektrodenabstand von 1 *mm*, hergestellt durch Einschieben einer 1 *mm* dicken Glasplatte, und bei 3,5 Ampère erreicht wurde. Die Belichtungszeit betrug durchweg 60 Sekunden und wurde bei den zu vergleichenden Aufnahmen stets konstant gehalten. Die Spaltbreite betrug bei allen Aufnahmen 0,01 *mm*. Als Aufnahmematerial dienten grünempfindliche Agfa-Platten. Diese wurden bei völliger Dunkelheit und stets gleicher Entwicklertemperatur 5 Minuten in Methol-Hydrochinon (Agfa) entwickelt.

Als empfindliche V-Linien wurden folgende ausgewertet und dadurch die Angaben von F. Löwe[1]) bestätigt.

2576,2 Å	2682,9 Å	2893,3 Å	3093,1 Å	3185,4 Å
2672,0	2683,4	2906,5	3102,4	4379,2
2677,8	2704,0	2908,8	3110,8	
2678,6	2706,2	2924,1	3118,4	
2679,3	2894,7	3067,1	3184,0	

Bei 0,01% V verschwinden die Linien 2706,2 und 2715,7 Å. Bei 0,001% V verschwindet die Linie 2701,0 Å. Bei 0,0001% V sind noch vorhanden: 2924,1, 3102,4 und 3110,8 Å. H. Moritz[2]) gibt folgende Vanadiumlinien als beste an:

---

[1]) Atlas der letzten Linien der Elemente. — [2]) „Universalvergleichslösungen" und „beste" Linien zur Bestimmung spurenweise beigemengter Elemente in Erz- und Gesteinsmineralien durch Emissionsspektralanalyse. Chemie der Erde 8, 321 (1933).

Unterste Meßgrenze: 0,005—0,0001%.

Å		
4408,5	0,0005	Vorsicht: Pr 4408,9
4379,2	0,0005—0,0001	Cu 4378,2
3118,4	0,0005	Cr 3118,7
3110,7	0,0005	Ti 3110,8 bei sehr viel Ti
3102,3	0,0005	Kann durch sehr viel Ni verstärkt werden.
2924,0 2891,7	0,0005—0,0001	
2892,7	0,001 —0,0005	
2706,2	0,005	Vorsicht: Pt 2706,5
		Mn 2705,7, wenn Mn > 0,01%
		Sn 2706,5, wenn Sn > 0,01%
2701,9	0,001	Mo 2701,4

Auch diese Angaben stimmen im wesentlichen mit meinen Feststellungen überein, wenn man berücksichtigt, daß Moritz mit Vergleichslösungen arbeitet, die noch Mangan und Titan enthalten.

Die Auswertung der Spektrogramme ergab, daß mit steigender Konzentration des Vanadiums in den Divanadylsulfatlösungen mehr Linien auftreten und die empfindlichen Linien immer intensiver werden. Jedoch sind für die Konzentrationsunterschiede zwischen 0,1, 0,2, 0,4 und 0,8% V nur noch sehr wenig Linien empfindlich, so daß eine Unterscheidung zwischen 0,2 und 0,3% V oder 0,6 und 0,7% V kaum möglich ist.

Um nun den Einfluß der Zusatzelemente des Stahles auf das Auftreten und die Intensität der Vanadiumlinien festzustellen, wurden zu den Vanadiumsalzlösungen mit 0,1, 0,2, 0,4 und 0,8% V die gleichen Mengen Ferrosulfat gegeben, welche 5% Fe enthielten. Aus der Aufnahme war zu ersehen, daß durch den Zusatz von 5% Fe zu diesen Lösungen die Vanadiumlinien geschwächt wurden, manche völlig verschwanden. Ihre Intensitätszunahme mit wachsendem Vanadiumgehalt blieb jedoch erhalten. Andererseits kann man aus diesen Spektrogrammen folgern, daß geringe, variable Zusätze von Vanadium zu der Grundsubstanz Eisen keine Intensitätsänderung der Eisenlinien zur Folge haben. Die Eisenlinien zeigten nur eine geringe Schwächung bei einem Zusatz von 0,8% V.

Schon Tr. Negresco[1]) hatte im Gegensatz zu A. de Gramont festgestellt, daß die Intensität der letzten Linien abhängig sei von der Gegenwart anderer Elemente. Um diese wichtige Frage weiter zu klären, wurden Vanadiumsalzlösungen mit konstantem Vanadiumgehalt

[1]) Thèse. Recherches expérimentales d'analyse spectrale quantitative sur les alliages métalliques. Paris 1927.

mit Lösungen variablen Mangangehaltes versetzt. Wie genaue Betrachtungen der Spektren unter dem Meßmikroskop ergaben, traten bei Zusätzen von 0,2—0,8% Mn zu 0,5% V in wäßriger Lösung keine Intensitätsänderung der Vanadiumlinien ein. Das durch das geringe Auflösungsvermögen des benutzten Spektrographen bedingte Zusammenfallen mancher Vanadiumlinien mit Manganlinien kann allerdings zu Täuschungen Anlaß geben. Als Hilfsmittel zur Identifizierung ist hier der Atlas von Gatterer und Junker zu erwähnen. Da außer Mangan als normale Legierungsbestandteile des Eisens nur Silicium, Schwefel und Phosphor mit Gehalten unter 1,0% vorkommen, ist auch von diesen Elementen ein Einfluß auf die Intensität der Vanadiumlinien kaum zu erwarten. Eine Beeinflussung scheint, aus den gemachten Erfahrungen zu schließen, erst bei Gehalten von mehr als 1,0% des betreffenden Zusatzelementes einzutreten. Da die Intensität der Linien der Grundsubstanz vom Dampfdruck der vorhandenen Elemente abhängt, ist sie auch abhängig von der Art des Zusatzelementes. Eine Bestätigung dieser von Wa. Gerlach und E. Schweitzer[1]) aufgestellten Behauptung werden die Spektren der hochlegierten Stähle ergeben.

Es sollte versucht werden, das Vanadium in Stählen mit dem Metall selbst als Elektroden quantitativ zu erfassen. G. Heidhausen[2]) arbeitet auch hier mit dem elektrischen Lichtbogen zum Teil bei Verwendung eines Kleinspektrographen. Da dessen Benutzung einen starken Materialverbrauch zur Folge hat, habe ich davon abgesehen und den kondensierten Funken zur Anregung der Lichtemission benutzt. Für eine Untersuchungsmethode, wie sie die Praxis verlangt, spielt die Zeitdauer der Analyse eine große Rolle. Aus diesen Gründen wurde zunächst das Verfahren von W. N. Hartley und A. de Gramont[3]) auf seine Leistungsfähigkeit, Genauigkeit und Brauchbarkeit in der Praxis hin untersucht. Um den Einfluß anderer Zusatzelemente vorläufig auszuschalten, habe ich Stahlproben aus reinstem Elektrolyteisen mit den entsprechenden Mengen Ferrovanadium erschmolzen. Das Elektrolyteisen hatte folgende Zusammensetzung: Fe: 99,948, C: 0,027, Mn: 0,08, Si: 0,00, S + P: 0,017 in %.

Wie aus dem Zustandsdiagramm Eisen-Vanadium hervorgeht, liegt der Schmelzpunkt der Eisenvanadiumlegierungen, die bis zu 1,0% V enthalten, über 1530° C. Die zur Anwendung kommenden Tiegel mußten dieser hohen Temperatur standhalten und durften keinen ihrer Bestandteile an das Einsatzgut abgeben. Nach Versuchen mit Schamotte-, Magnesittiegeln und mit mit Magnesiumoxyd ausgekleideten Graphittiegeln

[1]) Die chemische Emissionsspektralanalyse (1930). — [2]) Maschinenfabrik Augsburg-Nürnberg Mitt. aus dem Forschungsinst. d. Gutehoffnungshütte, H. 2, 3 (1932). — [3]) F. Löwe, Optische Messungen des Chemikers und des Mediziners (1925).

benutzte ich zuletzt Tiegel aus reinem Magnesiumoxyd, die den gestellten Anforderungen genügten. Um eine Oxydation des Vanadiums möglichst zu vermeiden, wurde eine Schutzdecke aus Bariumchlorid, das mit Vanadium abgesättigt war, über das Einsatzgut gebracht. Trotzdem war ein durchschnittlicher Abbrand von 20% des eingesetzten Gewichtes nicht zu vermeiden. Das Schmelzen der Proben wurde in einem Elektrokurzschlußofen vorgenommen, die Temperatur wurde mit einem Platin-Platiniridium-Thermoelement gemessen. Auf diese Weise wurden sechs Proben aus Elektrolyteisen und acht Proben aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl mit wechselnden Mengen Ferrovanadium erschmolzen. Da, wie schon gesagt, ein Abbrand eintrat, mußten diese Proben chemisch analysiert werden. Die Analysen wurden nach der in den meisten Stahlwerken üblichen Methode der Reduktion der Vanadinsäure mit Salzsäure und anschließender titrimetrischer Oxydation mit Kaliumpermanganat durchgeführt. Diese chemische Untersuchung einer Probe nimmt etwa 1½ Stunden in Anspruch, während die nun folgenden spektrographischen Untersuchungen für eine und auch mehrere Proben in 20—25 Minuten durchgeführt sind. Die chemischen Analysen der Stahlproben sind in nachstehender Tabelle wiedergegeben.

Elektrolyteisen						Gewöhnliches Eisen					
Nr.	V %	C %	Mn %	P + S %	Si %	Nr.	V %	C %	Mn %	P + S %	Si %
1	0,12	0,06	0,008	0,017	0,00	1	0,08	0,07	0,24	0,03	0,1
2	0,17	0,06	0,008	0,017	0,00	2	0,26	0,12	0,21	0,03	0,1
3	0,36	0,06	0,008	0,017	0,00	3	0,40	0,09	0,24	0,03	0,1
4	0,44	0,05	0,008	0,017	0,00	4	0,50	0,12	0,24	0,03	0,1
5	0,65	0,06	0,008	0,017	0,00	5	0,60	0,15	0,24	0,03	0,1
6	0,88	0,08	0,008	0,017	0,00	6	0,90	0,11	0,21	0,03	0,1
						7	0,95	0,12	0,21	0,03	0,1
						8	1,87	0,12	0,24	0,03	0,1

Die Proben wurden nach langsamer Abkühlung auf etwa 700° C in rechteckige Stäbchen geschmiedet, die Kopfenden wurden abgeschnitten und verworfen. Sodann wurden die beiden Enden getrennt analysiert, um etwaige Inhomogenitäten feststellen zu können. Aus dem mittleren Stück wurden die Elektroden gesägt, die an der Spitze auf einen Querschnitt von 3×3 *mm* gefeilt wurden; diese Spitzen wurden dann dachförmig unter einem Winkel von 45° zugespitzt, so daß ein Querschnitt der Endfläche von 1 *qmm* entstand.

Die so hergestellten Proben wurden als Elektroden benutzt. Ihr Abstand wurde so bemessen, daß keine Überhitzung der Endflächen eintreten konnte. Als empfindliche Linien, bei welchen eine Intensitäts-

zunahme bei steigender Vanadiumkonzentration festgestellt werden konnte, wurden aus den Spektrogrammen folgende Vanadiumlinien ermittelt.

2688,0 Å	2957,6 Å	3120,8 Å	3130,2 Å	3271,4 Å
2906,5	2981,3	3121,2	3133,5	3276,3
2908,9	3093,3	3123,0	3135,1	3280,0
2910,0	3102,4	3125,2	3187,8	
2924,7	3110,6	3126,3	3190,8	
2926,6	3118,5	3128,3	3267,8	

Es wurde festgestellt, daß sowohl bei den aus Elektrolyteisen als auch bei den aus gewöhnlichem Kohlenstoffstahl hergestellten Elektroden die Spektren die gleichen empfindlichen Vanadiumlinien aufwiesen. Als besonders empfindlich für die vorhandenen Konzentrationsunterschiede erwies sich die Linie V 3102,4 Å.

Nach diesen Ergebnissen erscheint eine Analyse nach Hartley-de Gramont auf Grund der Auszählung und des Intensitätsvergleiches der vorhandenen empfindlichen Linien möglich zu sein, vorausgesetzt, daß es gelingt, stets die gleichen Aufnahmebedingungen herzustellen. Jedoch waren die Intensitätsänderungen bei den untersuchten Konzentrationsunterschieden nicht sehr erheblich. Will man genauere Ergebnisse erzielen, so muß man die Proben mit Standardproben vergleichen. Es muß allerdings dafür gesorgt werden, daß diese Standardproben nahezu die gleiche chemische Zusammensetzung wie die zu untersuchenden Proben haben, also: C max. 0,6%. Mn max. 0,8%. Si max. 0,1%. P + S max. 0,03%. Andere, wesentlich höhere Zusätze dürfen nicht vorhanden sein, wie später angegebene Untersuchungen zeigen werden. Die von mir hergestellten Proben wurden nun mit Stahlproben, die mir von einigen Stahlwerken zur Verfügung gestellt wurden, hinsichtlich ihres Vanadiumgehaltes verglichen, derart, daß unter ein Spektrum von Elektrolyteisen die Spektren der zu vergleichenden Vanadiumstähle photographiert wurden. Die Betrachtung dieser Aufnahmen zeigte, daß die Vanadiumlinien in den Stahl- und Vergleichsproben mit dem gleichen Vanadiumgehalt hinsichtlich ihrer Intensität vollkommen übereinstimmten.

Sind also außer den üblichen Begleitelementen des Stahles keine weiteren Zusatzelemente vorhanden, so kann die Analyse auf Grund der Intensitätsgleichheit der Vanadiumlinien der Standardprobe und der unbekannten Probe nach der Methode von de Gramont erfolgen.

Es erhebt sich nun die Frage, ob dieses Verfahren auch bei Stählen, die andere Zusätze wie Chrom, Molybdän, Wolfram oder Nickel enthalten, möglich ist.

Um diese Frage zu klären, habe ich die Spektren folgender Stahl-

sorten miteinander hinsichtlich der Intensität der Vanadiumlinien verglichen.

1. Stahl mit 0,36% V
   Stahl mit 0,36% V + 10,0% Cr
2. Stahl mit 0,50% V
   Stahl mit 0,50% V + 4,6% Cr + 16,0% W
3. Stahl mit 0,60% V
   Stahl mit 0,60% V + 3,6% Cr + 15,6% W

Wie genaue Betrachtungen dieser Spektren erkennen lassen, stimmen jetzt die Intensitäten der Vanadiumlinien bei gleichem Vanadiumgehalt der Proben nicht mehr überein. Viele Linien des Vanadiums sind bei einem Chromzusatz von 10% geschwächt, andere gänzlich verschwunden. Bei einem Zusatz von 10% W erscheinen hingegen die Vanadiumlinien denen des wolframfreien Spektrums gegenüber verstärkt. Es ist allerdings darauf zu achten, daß zum Vergleich nur solche Linien herangezogen werden, die bei dem Auflösungsvermögen des Spektrographen nicht mit Wolfram- oder Chromlinien zusammenfallen. Es eignen sich daher zum Vergleich die Vanadiumlinien 3102,4 und 3110,8 Å. Auch ein Zusatz von 15,6% W und 3,6% Cr zu einer Stahlprobe mit 0,6% V läßt die Vanadiumlinien denen des wolfram- und chromfreien Spektrums gegenüber verstärkt erscheinen. Da die Anregungsenergie des Chroms geringer ist als die des Vanadiums, die des Wolframs dagegen größer ist, läßt sich diese Erscheinung erklären. Im ersten Falle werden mehr Chromatome, im zweiten mehr Vanadiumatome zum Strahlen angeregt.

Aus diesen Ergebnissen ist also zu schließen, daß ein Vergleich der Spektren vanadiumhaltiger Kohlenstoffstähle mit denen hochlegierter Vanadiumstähle zwecks Feststellung des Vanadiumgehaltes nicht möglich ist. Hier versagen die Methoden von Hartley und de Gramont.

Es bleiben drei Möglichkeiten, solche Stähle ebenfalls spektrographisch zu analysieren:

1. Methode der homologen Linienpaare nach W. Gerlach und E. Schweitzer[1]).

2. Feststellung des Einflusses der Zusatzelemente auf die Intensität der Vanadiumlinien.

3. Chemische Trennung des Vanadiums von den Zusatzelementen und von Eisen und anschließend Analyse nach Hartley-de Gramont, G. Scheibe und A. Neuhäusser[2]), H. Lundegårdh[3]) oder Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig[4]).

[1]) Die chemische Emissions-Spektralanalyse, Grundlagen und Methoden (1930). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454 (1931). — [3]) Die quantitative Spektralanalyse der Elemente (1929). — [4]) Diese Ztschrft. **76**, 260 (1929); Hilde Thurnwald, diese Ztschrft. **76**, 335 (1929).

Eine chemische Trennung z. B. des Molybdäns vom Eisen und den anderen Zusatzelementen haben Hilde Thurnwald und G. F. Hüttig[1]) durchgeführt. Ich halte jedoch dieses Verfahren in vielen Fällen aus folgenden Gründen für unpraktisch: hat man den Stahl einmal gelöst, die zu bestimmende Substanz von den anderen Bestandteilen getrennt, so kann man die Analyse auch chemisch zu Ende führen, ja, wollte man erst jetzt mit der spektralanalytischen Untersuchung beginnen, so würde dieses Verfahren noch zeitraubender als eine chemische Analyse sein. In der Praxis sind jedoch einige Minuten, die eine Analyse mehr braucht als eine andere, oft ausschlaggebend. Handelt es sich dagegen um so geringe Mengen, daß sie chemisch durch Titrieren oder Wägen nur sehr schwer zu erfassen sind, so empfiehlt sich natürlich der von Thurnwald und Hüttig angegebene Weg. Wir haben aber gesehen, daß das Vanadium dem Stahl kaum unter einem Betrag von 0,1% zulegiert wird; das sind Mengen, die durch Titration leicht zu erfassen sind.

Die Feststellung der Beeinflussung der Intensität der Vanadiumlinien durch Zusatzelemente könnte nur auf photometrischem Wege erfolgen. Ob dies im ultravioletten Gebiet wegen der Fülle der Linien dieser Elemente, besonders des Eisens, möglich ist, hängt zunächst von der Dispersion des Spektrographen, dann von der Empfindlichkeit des Photometers ab. Im sichtbaren Gebiet, in welchem die Anzahl der Linien geringer ist, wird diese Feststellung eher möglich sein. Hier wird auch mit Erfolg die von Scheibe[2]) empfohlene Methode der direkten Photometrierung der Intensität der Linien anwendbar sein.

So bleibt zur Analyse hochlegierter Stahlsorten nur die Methode der homologen Linienpaare von Gerlach und Schweitzer als die brauchbarste übrig. Infolge der großen Zahl von Vanadiumlinien im ultravioletten Gebiet des Spektrums gibt es intensitätsgleiche Linienpaare für genügend abgestufte Prozentgehalte. Folgende Tabelle gibt solche homologen Paare an, die unter denselben Intensitätsverhältnissen des Fixierungspaares Fe I 2518,0 etwas stärker als Fe II 2517,2 festgestellt wurden.

V		Fe	bei V %	Abstand in Å
3098,4	=	3091,7	0,12	6,7
3118,5	=	3098,3	0,17	20,2
3123,1	=	3120,5	0,17	2,6
2908,9	=	2912,3	0,36	3,4
3267,8	=	3265,7	0,36	2,1
3267,8	=	3286,9	0,40	19,1
3271,3	=	3295,2	0,40	23,9

[1]) Diese Ztschrft. **76**, 260 (1929). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); vergl. diese Ztschrft. **81**, 407 (1930).

V		Fe	bei V %	Abstand in Å
2688,0	=	2699,2	0,44	11,2
2910,0	=	2919,2	0,44	9,2
2688,9	=	2691,6	0,56	2,7
3263,5	=	3254,5	0,56	9,0
2688,0	=	2689,9	0,88	1,9
3276,3	=	3286,9	0,88	10,6
2702,3	=	2699,2	0,95	3,1

Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, ist die Methode von Gerlach und Schweitzer bei diesen Stahlanalysen durchaus anwendbar und wegen der Fülle der intensitätsgleichen Linienpaare wird eine sehr hohe Genauigkeit zu erzielen sein.

Ich habe nun weiterhin untersucht, wo die untere Grenze des Nachweises von Vanadium in der Grundsubstanz Eisen liegt. Da es bei kleinen Gehalten schwierig und bei sehr geringen Gehalten unmöglich ist, in Stahlproben das Vanadium chemisch zu bestimmen, habe ich 10 *g* Eisen in Schwefelsäure gelöst und jeweils soviel Divanadylsulfat zugesetzt, als es der gewünschte Prozentgehalt an Vanadium im Eisen erforderte. Diese Lösungen wurden in Kohleelektroden gebracht, im Funken verdampft und zum Leuchten gebracht. Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab, daß noch 0,001% V in einer Eisenlösung durch die V-Linie 3102,4 Å zu erkennen sind. Ferner zeigte diese Aufnahme, daß das benutzte Eisen ebenfalls Vanadium enthält, allerdings in einer Menge, die 0,001% noch stark unterschreitet, denn die Linie 3102,4 ist noch eben in dem Spektrum der Eisenlösung, der kein Divanadylsulfat zugesetzt worden war, zu erkennen.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse führt zu nachstehenden Folgerungen für die Analyse von Vanadiumstählen:

1. Die Analyse von Hartley-de Gramont kommt in Frage, wenn keine anderen Zusätze als C, Mn, P, Si, die 1% nicht überschreiten dürfen, vorliegen. Die geringe Genauigkeit läßt in vielen Fällen auch dann diese Methode unzweckmäßig erscheinen, wenn sie nicht durch Photometrierung gesteigert werden kann. Hierzu scheint das von G. Scheibe und G. Limmer[1]) konstruierte Spektrallinienphotometer, welches den direkten Vergleich zweier Linien ermöglicht, für gewisse Schnellanalysen von Legierungen sehr vorteilhaft zu sein. Wie aus einer Zahlentafel hervorgeht, lassen sich Cr, Mn, Mo, V, Ni, Ti, Cu, Mg, Ba, Zn und Si in bestimmten Prozentsätzen unter Benutzung des elektrischen Bogens als Lichtquelle und der Linien des sichtbaren Gebietes sehr schnell nachweisen. Auch die Methoden der Photometrierung von L. Hamburger

[1]) Mitt. a. d. Forschungsanst. Gutehoffnungshütte-Konzern **2**, 35 (1932); vergl. diese Ztschrft. **94**, 198 (1933).

und G. Holst[1]), angewendet von G. Scheibe und A. Neuhäusser[2]), bei Bestimmungen von Sn in Pb, Si in Fe, Mn in Fe, Ni in Fe, Cr in Fe und anderen, und das Verfahren der Photometrierung ohne Eichkurven von G. Scheibe, O. Schnettler und E. F. Linström[3]) sind in der Lage, die Genauigkeit der Methode von Hartley-de Gramont zu steigern. Sie sind heute als selbständige Verfahren anzusprechen und haben in vielen Fällen zu Erfolgen geführt. Daneben ist noch das Keilphotometer von H. Töpelmann und W. Schuhknecht[4]) zu nennen, dessen Handhabung außerordentlich einfach zu sein scheint. Wegen der Menge der Eisenlinien im ultravioletten Teile des Spektrums werden jedoch diese Verfahren vor allem für Messungen im sichtbaren Gebiete angewendet werden, will man nicht mit einem Spektrographen größerer Dispersion arbeiten, dessen Anschaffung jedoch bedeutend teurer ist.

2. Liegen hochlegierte Stähle vor oder wird bei gegebenem U-V-Spektrographen mit geringerer Dispersion eine größere Genauigkeit gefordert, so ist die Methode der homologen Paare nach Gerlach und Schweitzer die beste.

3. Sind Einschlüsse, Seigerungen und Entmischungen zu befürchten, so müssen, falls der Zweck der Analyse ein Durchschnittswert sein soll, die festen Proben gelöst und dann spektrographiert oder Schwingelektroden benutzt werden.

K. Kellermann[5]) hat darauf hingewiesen, daß es vorteilhaft ist, den Stahl zu lösen, die Lösung mit Kohlepulver zu einer breiigen Masse einzudampfen und daraus Pillen zu pressen, die als Elektroden dienen. Dadurch wird die absorbierende Wirkung der Kohlennäpfchen vermieden und die Möglichkeit einer Konzentrationsänderung ausgeschaltet. Diese Methode scheint mir nur dann zweckmäßig zu sein, wenn der zu untersuchende Stahl inhomogen ist, denn andernfalls kann man die Analyse nach der Lösung des Stahles auch chemisch zu Ende führen. Außerdem ist Kellermann der Ansicht, daß für Stahluntersuchungen das sichtbare Gebiet vorzuziehen sei, da dort die Anzahl der störenden Eisenlinien geringer ist. Dieser Ansicht schließe ich mich auch an, falls nach dem Verfahren von Hartley-de Gramont gearbeitet und eine direkte Photometrierung eingeschaltet werden soll. Muß jedoch das Verfahren der homologen Linienpaare angewandt werden, so ist das ultraviolette

[1]) Ztschrft. f. wiss. Photogr., Photophysik und Photochemie **17**, 264 (1918); vergl. diese Ztschrft. **81**, 407 (1930). — [2]) Ztschrft. f. angew. Chem. **41**, 1218 (1928); **42**, 1017 (1929); vergl. diese Ztschrft. **86**, 454, 455 (1931). — [3]) Ztschrft. f. angew. Chem. **44**, 145 (1931); Naturwissenschaften **18**, 753 (1930); **19**, 134 (1931); vergl. diese Ztschrft. **86**, 456 (1931). — [4]) Diese Ztschrft. **86**, 160 (1931). — [5]) Ber. 66 des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, H. 3, 1 (1929); Arch. f. Eisenhüttenwesen **3**, 205 (1929); vergl. diese Ztschrft. **94**, 197 (1933).

Gebiet wegen der größeren Anzahl von zweckmäßigen Linien vorzuziehen. Während K. Kellermann und O. Schließmann[1]) mit dem Gitterspektrographen von Zeiss (Nr. 15) im sichtbaren Teil des Spektrums arbeiten, benutzt W. Kraemer[2]) bei seinen Analysen von Sonderlegierungen eine Spektrographen, der Glasoptik besitzt. Er beschränkt sich jedoch darauf, die charakteristischen Linien der Zusatzelemente zusammenzustellen, ohne auf die quantitative Feststellung derselben einzugehen. Aber auch für diese eisenhaltigen Sonderlegierungen wird im Falle einer quantitativen spektralanalytischen Untersuchung die Methode der homologen Paare die bestmögliche sein, eine Ansicht, die auch A. Schleicher und J. Clermont[3]) vertreten, wenn sie schreiben: „Bei metallurgischen Untersuchungen dürfte die absolute Methode der homologen Paare wegen ihrer verhältnismäßig leichten und sicheren Ausführbarkeit den Vorzug verdienen."

Die Ergebnisse dieser Stahluntersuchungen wie auch Erfahrungen, die ich in der Versuchsanstalt der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft in Neuwied sammeln konnte, haben mir gezeigt, daß die qualitative und quantitative Spektralanalyse Ergebnisse liefert, die die chemische Analyse in vielen Fällen kaum zu liefern vermag. Doch ihre ungeheure Empfindlichkeit muß bei allen Untersuchungen berücksichtigt werden und bei Benutzung des auch hier angewendeten Spektrographen sollte man stets die Spektren der reinen Elemente unter die Spektren der zu untersuchenden Proben aufnehmen, um vor Fehlschlüssen sicher zu sein.

II. Experimentelle Beiträge zur quantitativen Spektralanalyse von Mineralien.

Es sollten die Mineralien, die in den Olivinbomben des Dreiser Weihers (Eifel) und des Finkenbergs bei Beuel vorkommen, spektrographisch auf die Elemente, die als geringe Zusätze an ihrem Aufbau beteiligt sind, untersucht werden. Folgende Mineralien sind in den Bomben der beiden Fundstätten enthalten:

Dreiser Weiher: Olivin, Picotit, Augit, Chromdiopsid, Biotit.

Finkenberg: Olivin, Picotit, Hypersthen, Chromdiopsid, Biotit.

Eine Durchschnittsanalyse einer Olivinbombe vom Finkenberg gibt F. Zirkel[4]) wie folgt an:

	SiO_2	Al_2O_3	Cr_2O_3	Fe_2O_3	FeO	CaO	MgO	K_2O	Na_2O	H_2O	Glühverlust
1	44,64	5,82	0,20	2,85	4,50	2,47	38,76	0,00	0,00	0,30	—
2	43,20	2,42	Spur	4,45	4,34	2,75	38,38	0,57	2,33	—	0,77

[1]) Quantitative Spektralanalyse von Spezialstählen. Metallbörse **17**, 39 (1927). — [2]) Diese Ztschrft. **101**, 23 (1935). — [3]) Diese Ztschrft. **86**, 191 (1931). — [4]) Über Urausscheidungen in rheinischen Basalten. Abh. d. math.-phys. Klasse der Königl. Sächs. Ges. d. Wissensch. **28**, 103 (1906).

Hieraus ist zu ersehen, daß als Grundsubstanz für eine spektrographische Untersuchung die Elemente Silicium, Eisen und Magnesium anzusehen sind, da andere Elemente in weit geringeren Prozentgehalten in den Mineralien vorkommen. Es mußte nun ein Anregungsverfahren gesucht werden, das es gestattet, die Elemente, die in den geringsten Anteilen vorkommen, nachzuweisen und etwa noch vorhandene weitere Elemente aufzufinden.

Versuche, die Mineralien in Natrium-Kalium-Carbonat zu schmelzen und zwischen der Schmelze und einer Platinelektrode den Funken zu erzeugen, hatten insofern keinen Erfolg, als hierdurch in den so erzeugten Spektren nur die Elemente Na, K, Fe, Si und Mg nachweisbar waren. Diese Methode von de Gramont ist demnach hier nicht anwendbar. Auch die Spektren der mit Flußsäure oder Natriumcarbonat aufgeschlossenen und in Salzsäure gelösten Mineralien zeigten außer den Linien der Grundsubstanz keine Linien fremder Elemente. Eine Konzentrationserhöhung der Lösungen war durch das Ausfallen von Magnesiumchlorid beschränkt. Immerhin konnten in den bis an die Löslichkeitsgrenze konzentrierten Lösungen folgende Elemente in den Mineralien der Dreiser Olivenbombe nachgewiesen werden:

	Olivin	Augit	Diopsid	Picotit	Biotit
Cr	+	++	+++	+++	+
Al	+	++	+++	+++	+++
Ti	—	—	—	—	—
Mn	+	+	+	?	?
V.....	?	?	+	—	+
Ca	++	++	+++	—	++ auch in der Kohle

Dieses Anregungsverfahren hat jedoch große Nachteile, weil nach kurzer Belichtung $MgCl_2$ ausfällt und eine weitere Funkenentladung, die für alle zu vergleichenden Aufnahmen die gleichen Entladungsbedingungen garantiert, unmöglich ist.

F. Löwe[1]) schlägt in den Fällen, in welchen ein Element nur in sehr geringer Menge vorhanden ist, vor, das Eisen aus den Lösungen auszufällen, weil es so viele Spektrallinien liefert, daß die Auffindung anderer Elemente hierdurch erschwert, bezw. unmöglich gemacht wird. Es ist klar, daß diese chemische Vorbereitung der Proben der Spektralanalyse sehr starken Abbruch tun würde, weil ihr zeitlicher Gewinn gegenüber der chemischen Analyse in Frage gestellt wird. Ferner muß man berücksichtigen, daß derartige chemische Trennungen nur sehr schwer sauber

[1]) Optische Messungen des Chemikers und Mediziners (1925).

und exakt durchgeführt werden können, weil die Möglichkeit besteht, daß Elemente, die nur in sehr geringer Konzentration vorhanden sind, bei der Fällung infolge von Adsorption mitgerissen werden können, wodurch ihr Auffinden überhaupt fraglich wird. Auf diese Erscheinung hat A. Cissarz[1]) hingewiesen und gezeigt, daß durch eine Abscheidung der Kieselsäure im Gang der chemischen Analyse wesentliche Teile der geringsten Beimengungen der Bestimmung entzogen werden können. Aus diesen Gründen habe ich zunächst nach anderen Anregungsverfahren gesucht, welche diese Schwierigkeiten nicht zur Folge hatten. Angeregt durch die Methode von K. Kellermann[2]) habe ich eine Mischung von Fe_2O_3 und MgO hergestellt und dieser verschiedene Mengen von Kobaltoxyd zugesetzt. Diese Proben wurden mit den gleichen Mengen Kohlepulver versetzt und zu kleinen cylindrischen Stäbchen gepreßt, die als Elektroden dienten. Es zeigte sich jedoch, daß bei Funkenerregung auf diese Weise selbst 1% Co nicht mehr nachweisbar war.

Nachdem sich diese Anregungsmöglichkeiten als ungeeignet erwiesen hatten, wurde zur Anregung der Spektren mittels des elektrischen Bogens geschritten. Ich war mir darüber klar, daß infolge der Schwierigkeit bei der Innehaltung der Entladungsbedingungen dieses Anregungsverfahren nur dann als endgültiges zur Anwendung kommen konnte, wenn andere Mittel versagten. Jedoch haben mich die erfolgreichen Arbeiten anderer Forscher bewogen, dieses Verfahren kritisch einzuschlagen. So hat F. Schröder[3]) den elektrischen Bogen ebenfalls als Lichtquelle benutzt. Er vergleicht jedoch die Funkenspektren der Vergleichslösungen mit den Bogenspektren der Mineralien, ein Verfahren, das nach meinen Untersuchungen nicht immer zu einwandfreien Resultaten führen kann. Auch R. Klemm und G. O. Wild[4]) verwenden bei ihren Untersuchungen von Edelsteinen den Kohlelichtbogen zur Anregung der Spektren. H. Fesefeldt[5]) benutzte ihn ebenfalls bei seinem spektrographischen Nachweis von Beryllium.

Es wurden nun die Bogenspektren der Mineralien aufgenommen. Die Substanz wurde vorher fein pulverisiert, auf beginnende Rotglut erhitzt und sodann in Kohleelektroden von 6 *mm* Durchmesser und einer 3 *mm* breiten und 3 *mm* tiefen Bohrung gefüllt. Die eingefüllte Substanzmenge betrug in allen Fällen 0,03 *g*. Da eine direkte Belichtung

[1]) Zentrbl. f. Min., Geol. u. Paläont. A **5**, 328 (1930). — [2]) Die Anwendung der Spektralanalyse im Eisenhüttenlaboratorium. Ber. 66. des Chemikerausschusses des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute H. 3, 1 (1929). — [3]) Spektrographische Untersuchungen an Gesteinen und Mineralien des Katzenbuckels im Odenwald. Neues Jahrb. f. Mineral., Geol. u. Paläont. A **63**. 215 (1931). — [4]) Spektralanalytische Untersuchungen an Mineralien. Zentrbl. f. Mineral., Geol. u. Paläont. A S. 273, 295 321, 323, 325 (1925); S. 27, 29, 30 (1926). — [5]) Ztschrft. f. physik. Chem. A **140**, 254 (1929); vergl. diese Ztschrft. **91**, 274 (1933).

mit der Bogenlampe so kurze Zeit in Anspruch nahm, daß nicht genügend Substanz verdampfen konnte, wurde zwecks Verlängerung der Verdampfungszeit ein rotierender Sektor in den Strahlengang eingeschaltet; für eine Verdampfungszeit von 2 Minuten erwies sich eine Sektoröffnung von 2mal 10^0 am günstigsten. Durch Beobachten der Farbe des Lichtbogens auf dem Spaltkopf konnte leicht festgestellt werden, wann die gesamte eingefüllte Substanz verdampft war. Das ist von Bedeutung, da andernfalls zunächst die leichter flüchtigen Bestandteile verdampfen und bei vorzeitiger Unterbrechung der Belichtung das Spektrum die Abwesenheit vorhandener, schwer flüchtiger Bestandteile vortäuschen kann. Die Stromstärke betrug bei allen Aufnahmen 8 Ampère, die Netzspannung 110 Volt. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß nur der mittlere Teil des Bogens abgebildet wurde, und die Elektroden wurden durch Nachstellen so reguliert, daß ihr gegenseitiger Abstand stets der gleiche war. Das wurde dadurch erreicht, daß auf dem Spaltkopf oben und unten eine Marke angebracht war, die es gestattete, den gleichen Abstand zu kontrollieren. Dieselben Bedingungen wurden bei den später folgenden Vergleichsaufnahmen eingehalten.

Die Anwesenheit der Elemente in den Mineralien wurde dadurch festgestellt, daß unter das Spektrum des zu untersuchenden Minerals die Spektren der vermutlich vorhandenen Elemente Ni, Co, Mn, Cr, Ti und V durch Verschieben des am Spaltkopf angebrachten Schiebers photographiert wurden. Durch diese Maßnahme war trotz der großen Anzahl der Eisenlinien die Anwesenheit der später angegebenen Elemente einwandfrei zu entscheiden. Die Linien der Elemente Ba, Sr, Na, K, deren Anwesenheit auch vermutet wurde, liegen zum größten Teil in dem für diesen Spektrographen durch geringe Dispersion bedingten ungünstigen Gebiet, so daß deren Bestimmung nicht eindeutig ist. Nach meinen Untersuchungen ist bei Mineralien, welche Eisen enthalten, weder das von Schröder angewendete Meßverfahren noch die Methode der graphischen Interpolation, welche Moritz und Cissarz bei ihren Untersuchungen anwenden, geeignet, die Linien eindeutig zu identifizieren. Nur der Vergleich der Spektren der unbekannten Proben mit den Spektren der vermuteten, aber reinen Elemente, die unter das Probespektrum aufgenommen werden, kann bei diesem Spektrographen zu eindeutigen Ergebnissen führen. Die Dispersion des Spektrographen (55 Å bei 4000 Å, 36 Å bei 3500 Å, 20 Å bei 3000 Å, 12 Å bei 2500 Å) ist sehr gering, so daß auch bei diesem Verfahren infolge Zusammenfallens von Linien verschiedener Elemente Trugschlüsse vorkommen können. Die Meßfehler betragen bei dem rechnerischen Interpolationsverfahren, das Schröder anwendet, zwischen 2310 Å und 2900 Å $\pm$ 0,1 Å, zwischen 2900 Å und 3600 Å $\pm$ 0,2 Å und zwischen 3600 Å und 4415 Å $\pm$ 0,4 Å. Wenn nun Schröder z. B. auf Grund der nach diesem Verfahren be-

rechneten Linie 4554,0 Å auf das Vorhandensein von Ba im Magnetit schließt, ohne daß eine andere Linie dieses Elementes festgestellt werden konnte, so ist dieser Schluß nach meinen Erfahrungen nicht immer sicher. Auch das Verfahren der graphischen Interpolation ist mit dem gleichen Grade der Ungenauigkeit behaftet. Die Arbeiten von W. Kraemer[1]) zeigen den gleichen Fehler bei der Identifizierung der Spektrallinien, worauf besonders Wa. Gerlach[2]) aufmerksam gemacht hat, der z. B. die Erkennung von 54 Phosphorlinien im Spektrum des Ferrophosphors als reine Phantasie bezeichnet.

Es wurden nun Vergleichsproben hergestellt, welche die Grundsubstanz und die oben genannten Elemente in abgestuften Prozentgehalten enthielten, um nach der Methode von de Gramont die Mineralien analysieren zu können.

Aus der Arbeit Schröders geht hervor, daß er die Bogenaufnahmen der festen Mineralien mit Funkenaufnahmen der Standardlösungen verglichen hat. Ich habe die Möglichkeit dieses Verfahrens an folgendem Beispiel untersucht und nachstehendes Ergebnis erhalten:

	Lösungen und Funkenentladung									Feste Proben und Bogenentladung		
Ni				1,0% Fe +			24% Fe_2O_3 + 76% MgO +			24% Fe_2O_3 + 76% MgO +		
%	0,1	0,01	0,001	0,1	0,01	0,001	1,0	0,1	0,01	1,0	0,1	0,01
2290,0	+	?	—	+	+	—	—	—	—	+	—	—
2316,0	+	+	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—
3012,0	+	—	—	+	?	—	—	—	—	+	+	+
3054,3	+	?	—	+	?	—	—	—	—	+	+	+
3380,6	+	+	—	+	+	—	+	—	—	+	+	—
3393,0	+	?	—	+	+	?	+	—	—	+	+	—
3437,3	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	—
3515,1	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	—
3524,5	+	+	—	+	+	?	+	—	—	+	+	—
4313,5	+	+	—	+	+	?	+	—	—	+	+	+
4333,6	+	+	—	+	+	—	—	—	—	+	+	?

1. Die Nachweisbarkeitsgrenze von Nickel in Lösungen wird bei Funkenentladung durch einen Zusatz von 1% Fe zu den Lösungen nicht geändert.

2 Sie wird geändert durch einen Zusatz von 24% Fe_2O_3 und 76% MgO, welcher der Grundsubstanz ohne SiO_2 entspricht.

[1]) Diese Ztschrft. **97**, 14, 89, 401 (1934). — [2]) Diese Ztschrft. **103**, 356 (1935).

3. Die Empfindlichkeit des Nickelnachweises bei Funkenerregung und in Lösungen stimmt nicht mit der durch Bogenerregung erhaltenen überein, vielmehr ist letztere empfindlicher.

Schröder hatte sich darauf gestützt, daß die Einwirkung von Zusatzelementen, deren Mengen größer als 1% sind, gleichbleibend sei. Die Auswertung der Spektren und der daraus zusammengestellten Tabelle zeigt jedoch, daß diese Annahme bei den hier vorliegenden Kombinationen der Elemente nicht zutrifft und demnach nicht verallgemeinert werden kann. Ferner geht aus diesen Ergebnissen hervor, daß die Proben, die zum Vergleich herangezogen werden sollen, ebenfalls im Bogen verdampft werden müssen, daß ferner diejenigen Mengen Fe, Si, Mg vorhanden sein müssen, welche der durchschnittlichen Zusammensetzung der Mineralien entsprechen. Diese beträgt jedoch: 12% Fe_2O_3; 38% MgO; 50% SiO_2. Diese Mischung wurde daher als Grundsubstanz gewählt; ihr wurden die jeweilig zu bestimmenden Elemente in abgestuften Prozentgehalten zugesetzt.

Als beste Linien für diese Elementkombinationen ergaben sich folgende:

Mn

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%

2576,1 bei 0,001% noch vorhanden
2593,7 „ 1,0 % „ „
2605,7 „ 0,01 % „ „
2933,1 „ 1,0 % „ „
4030,8 „ 0,001% „ „

Ni

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%

3012,0 bei 0,01% noch vorhanden
3054,3 „ 0,01% „ „
3057,8 „ 0,01% „ „
3414,8 „ 0,01% „ „
3433,6 „ 0,01% schwach „

Co

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%

3044,0 bei 0,1 % noch vorhanden
3388,2 „ 0,1 % „ „
3390,4 „ 0,1 % „ „
3395.4 „ 0,1 % „ „
3405,1 „ 0,01 % „ „ Fe stört
3453,5 „ 0,001% schwach „

Ti

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%

3349,4 bei 0,01% noch vorhanden
3361,2 „ 0,01% „ „
3372,8 „ 0,01% „ „

Cr

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%

2663,4 bei 0,1 % noch vorhanden
2835,6 „ 0,001% „ „
4254,3 „ 0,01 % „ „
4289,7 „ 0,01 % „ „

Ba

Unterste Meßgrenze etwa 0,01%

2304,2 bei 1,0 % noch vorhanden
2335,2 „ 1,0 % „ „
4554,0 „ 0,1 % auch in C
4943,1 „ 0,1 % noch vorhanden
5353,5 „ 0,01% „ „

Na

Unterste Meßgrenze etwa 0,1%

3302,3 bei 0,1% noch vorhanden

Sr

Unterste Meßgrenze etwa 0,001%

4077,7 bei 0,001% schwach vorhanden
4607,3 „ 0,01 % vorhanden.

Die Auswertung der Spektren der Mineralien auf Grund dieser Feststellungen gibt folgende Zusammenstellung wieder:

	Picotit		Olivin		Augit	Hyperst.	Diopsid		Biotit		Basalt	
	Dr[1]) %	Fb[2]) %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %	Dr %	Fb %
Ni	>0,5	>0,5	0,1	<0,1	0,1	0,1	0,5	0,1	0,5	0,5	0,1	0,01
Co	<0,1	<0,1	?	?	<0,1	<0,1	0,1	<0,1	0,1	0,1	<0,1	<0,1
Mn	?	?	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	≪0,1	≪0,1	≪0,1
Cr	0,5	0,5	0,01	<0,01	>0,1	>0,1	0,5	>0,1	0,1	0,1	<0,1	0,01
Ti	0,5	0,1	—	—	0,5	<0,5	?+	?	>0,5	>0,5	>0,5	>0,5
V	>0,01	>0,01	—	—	—	—	0,01	?	<0,1	?	0,01	0,01
Na	—	—	—	—	—	—	0,1	0,5	0,1	0,5	1,0	1,0
Sr	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1
Ba	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,1	0,1

Da es sehr schwer ist, den elektrischen Lichtbogen bei allen Aufnahmen, insbesondere aber bei den zu vergleichenden Proben, stets unter den gleichen Bedingungen zu brennen, ist diese Methode mit einem großen Nachteil behaftet. Es kommt sehr oft vor, daß der Bogen plötzlich abreißt und wieder neu gezündet werden muß. Natürlich kann eine Aufnahme, die unter solchen Bedingungen erhalten worden ist, nicht zum Vergleich herangezogen werden. Ich habe nun versucht, eine Methode zu finden, die diese Nachteile nicht besitzt. Walter und Werner Gerlach schreiben in ihrem Buch: „Die chemische Emissions-Spektralanalyse" II. Teil (1933): „Für die Analyse schwer schmelzbarer Mineralien ist der Lichtbogen heute immer noch die beste Entladungsform. Man muß allerdings auf die Nachweismöglichkeit einer ganzen Reihe von Elementen verzichten, welche durch keine Reinigungsmethode restlos aus den Kohlen zu entfernen sind (Si, Mg, Ca, Cu, B, Fe, Ti), wenigstens, wenn nach geringen Mengen von ihnen zu suchen ist." Jedoch weisen die Verfasser an anderer Stelle darauf hin, daß die Mineralanalyse gelegentlich besondere Maßnahmen bei der Lichtanregung verlange, weil man es mit Nichtleitern von häufig sehr hohem Schmelzpunkt zu tun habe. Eine beste oder rationellste Methode könne man nicht angeben; viele Wege führten zum gleichen Ziel, manche Aufgaben verlangten wieder ganz besondere Maßnahmen.

Im Freiburger mineralogischen Institut wird von Moritz und Cissarz neben der Bogenerregung auch die Funkenentladung benutzt. Die Mineralien werden vor der Spektralanalyse im Nickeltiegel mit Natriumcarbonat und etwaigem Zusatz von Natriumperoxyd aufgeschlossen; der Aufschluß wird in Salzsäure gelöst und die Kieselsäure abgeschieden.

[1]) Fundstätte Dreiser Weiher. — [2]) Fundstätte Finkenberg.

Die Spektralanalyse selbst erfolgt mit dem Lösungsfunken unter Verwendung einer großen Flüssigkeitselektrode. Nur wenn sehr wenig Flüssigkeit vorhanden ist, wenden sie Kohleelektroden an. Schneiderhöhn und Moritz haben auch des öfteren die Kohleelektroden wegen ihrer Unreinheit durch Metallelektroden ersetzt. A. Schleicher[1]) führt die Trennung der unbekannten Elemente von den störenden durch eine Elektrolyse durch, und diese Methode ist auch nach der Ansicht von Gerlach besser als die chemische Trennung, da bei ihr immer die Gefahr besteht, daß an den sich bildenden Niederschlägen Ionen adsorbiert werden können. Da sich bei den vorliegenden Mineralien sowohl bei einer chemischen als auch bei einer elektrolytischen Trennung die Ausfällung der Kieselsäure nicht vermeiden läßt, habe ich die erstere auf ihre Brauchbarkeit in den vorliegenden Fällen hin untersucht. Bei den nun folgenden Untersuchungen habe ich mich auf die spektralanalytische Feststellung der Zusatzelemente des Olivins beschränkt.

Ich löste gleiche Mengen Olivin der beiden Fundstätten in Salzsäure, schied die Kieselsäure sorgfältig ab, fällte die Elemente der Eisengruppe mit Ammoniak, löste den Rückstand in Weinsäure und schied das Eisen aus dieser Lösung mit Ammoniumsulfid aus. Die Lösung wurde sodann auf eine bestimmte geringe Menge eingedampft. Dieses Trennungsverfahren gibt auch Löwe an. Es hat den Vorteil, daß nur Eisen ausgeschieden wird, den Nachteil, daß es sehr zeitraubend ist und äußerst sauberes Arbeiten erfordert. Anschließend löste ich wieder die gleichen Mengen Olivin in Salzsäure, schied die Kieselsäure ab, oxydierte die Lösungen mit Salpetersäure und erhitzte zum Sieden, bis die überschüssige Salpetersäure entfernt war. Das entstandene Ferrichlorid wurde mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und mittels einer Absaugpipette von der Restlösung getrennt. Diese Methode geben Fresenius und Treadwell in ihren Lehrbüchern der analytischen Chemie an. Es ist auf diese Weise möglich, das Eisen von den Elementen Al, Cr, Mn, Ni, U, Cu und V, vollständig und von Ti, Zn, Ca, Mg, K und Na unvollständig zu trennen. Hieraus ist zu ersehen, daß diese Art der Trennung für den Olivin sehr geeignet ist, weil die Elemente, welche durch diese Methode vom Eisen isoliert werden, im Olivin nachgewiesen worden sind und so erfaßt werden können. Auch diese Lösungen wurden auf die gleichen Volumina eingedampft. Eine Funkenaufnahme der Spektren dieser Lösungen ergab, daß beide Verfahren hinsichtlich der Entfernung des Eisens gleichwertig sind. In meinen weiteren Untersuchungen gab ich letzterem den Vorzug, da es leichter und schneller durchzuführen ist. Ein Vergleich der Spektren der Olivinlösungen, welche noch Eisen enthielten, mit solchen, aus denen das Eisen nach dem Ätherverfahren entfernt war, zeigte, daß in den

[1]) Ztschrft. f. Elektrochem. **30**, 2 (1933); vergl. diese Ztschrft. **96**, 208 (1934).

letzteren folgende Nickellinien äußerst schwacher Intensität nachgewiesen werden konnten:

Ni: 3002,5; 3003,6; 3012,0; 3057,9; 3058,9; 3380,6; 3414,8; 3446,3 Å.

Das ist ein Beweis dafür, daß die Anwesenheit des Eisens diese Linien in ihrer Intensität so abschwächt, daß diese die Platte nicht mehr zu schwärzen vermögen, oder daß sie überhaupt nicht mehr zur Emission gelangen. Die an sich schwache Intensität der Nickellinien und damit ihr sicherer quantitativer Nachweis konnte durch folgende Maßnahmen erhöht werden:

1. Erhöhung der Stromstärke,
2. Erhöhung der Konzentration der Lösungen,
3. Verlängerung der Emissionsdauer,
4. Entfernung der noch störenden Elemente, also hier des Magnesiums.

Um diese Frage zu klären, wurde von den bei den Bogenaufnahmen benutzten Vergleichssubstanzen je 1 *g* in Salzsäure gelöst; die Lösungen wurden durch das Ätherverfahren vom Eisen befreit und auf ein bestimmtes Volumen eingedampft. Auf die gleiche Weise wurde je 1 *g* der beiden Olivine behandelt. Folgende Lösungen wurden sodann spektrographiert und ihre Spektren verglichen:

0,1 % Ni + Grundsubstanz ohne Eisen
0,01% Ni + „ „ „
0,1 % Co + „ „ „
0,01% Co + „ „ „
0,1 % Cr + „ „ „
0,01% Cr + „ „ „
0,1 % Mn + „ „ „
0,01% Mn + „ „ „
Olivin Dreis.
Olivin Finkenberg.

Die Belichtungszeit betrug 2 Minuten, die Stromstärke 4 Ampère. Unter diesen Bedingungen konnte selbst nicht 0,1% dieser Elemente nachgewiesen werden. Eine Erhöhung der Stromstärke ergab Spektren mit stark verschleiertem Untergrund, welche zu Vergleichen nicht benutzt werden konnten. Eine Verdoppelung der Belichtungszeit erforderte Nachfüllen der Elektroden mit den zu untersuchenden Flüssigkeiten, eine Methode, welche wegen damit verbundenen Konzentrationsänderungen nicht zu einem Erfolg führen kann. Die Elemente Co, Mn, Cr ließen sich jetzt wohl nachweisen, Nickellinien traten jedoch nicht auf. Ein chemischer Nachweis des Nickels mit Dimethylglyoxim verlief hingegen positiv. Eine Erhöhung der Konzentration ließ sich nicht mehr durchführen, weil alsdann $MgCl_2$ ausfiel. Auch eine Benutzung von Kupferschälchen von 5 *cm* Durchmesser und 2 *mm* Tiefe als Elektroden hatte keinen Erfolg. Die Auswertung der Spektren ergab, daß außer

Kupfer und Magnesium keine anderen Elemente nachweisbar waren. So blieb als letzte Möglichkeit, diese Lösungen spektrographisch zu analysieren, nur noch die Ausfällung des Magnesiums.

Ich löste je 0,3 *g* Olivin der beiden Fundstätten wie üblich in Salzsäure, schied die Kieselsäure ab, entfernte das Eisen durch Äther, gab Ammoniumchlorid und Ammoniak zu den Lösungen und fällte mit Ammoniumsulfid die Metalle der Eisengruppe aus. Dieser Niederschlag wurde in Königswasser gelöst; die Lösung wurde auf ein bestimmtes Volumen eingedampft; die Spektren dieser Lösungen wurden mit denen folgender Vergleichslösungen verglichen: 0,1 % Ni + 0,1 % Co + 0,1 % Mn + 0,1 % Cr
0,01 % Ni + 0,01 % Co + 0,01 % Mn + 0,01 % Cr
0,001% Ni + 0,001% Co + 0,001% Mn + 0,001% Cr

Die Auswertung dieser Aufnahmen ergab nachstehende Analyse der Olivine der beiden Fundstätten:

	Dreis	Finkenberg
Ni	>0,1	>0,1
Co	≪0,1 >0,01	≪0,1 >0,01
Mn	<0,1	0.1
Cr	≪0,01 >0,001	?

Die angestellten Versuche haben gezeigt, daß bei den zur Untersuchung gelangten Mineralien eine quantitative Spektralanalyse nur dann erfolgreich ist, wenn die Elemente der Grundsubstanz beseitigt werden. Eine qualitative Spektralanalyse ist nur in beschränktem Umfange möglich, weil die Dispersion des benutzten Spektrographen nicht ausreichend groß ist. Daher ist zu einer qualitativen Analyse unbedingt erforderlich, Vergleichsspektren der vermutlich in der Substanz enthaltenen reinen Elemente unter die Spektren der Mineralien aufzunehmen. Dann allerdings liefert diese Untersuchungsmethode Ergebnisse, die nur sehr schwer auf rein chemischem Wege zu erhalten sind.

Diese Arbeiten wurden auf Veranlassung von Herrn Professor Dr. H. Konen und Herrn Professor Dr. Chudoba Bonn im Laboratorium der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft A.G. ausgeführt. Ich fühle mich verpflichtet, den genannten Herren für die Stellung der Themen und viele Anregungen, die sie mir im Verlaufe der Arbeit gaben, herzlichst zu danken. Auch dem Direktorium der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft A.G. Neuwied, Herrn Direktor Dipl.-Ing. H. Främbs und Herrn Direktor Neitzert sei für die freundlichst gestattete Benutzung der Einrichtungen der Rasselsteiner Versuchsanstalt gedankt. Zu ganz besonderem Dank bin ich dem Leiter der Versuchsanstalt Rasselstein, Herrn Dr. W. Fackert, verpflichtet, der mir in großzügigster Weise seine Unterstützung angedeihen ließ.

Lebenslauf des Verfassers.

Am 20. 5. 1905 wurde ich, Wilhelm Siemeister, als ältester Sohn des Kaufmanns Wilhelm Siemeister und seiner Ehefrau Maria, geb. Kurz in Niederbieber, Kreis Neuwied, geboren und evangelisch getauft. Nach vierjährigem Besuche der Volksschule in Niederbieber trat ich Ostern 1915 in die Sexta des Realprogymnasiums in Neuwied ein und erhielt Ostern 1921 die Obersekundareife. Vom 1. 4. 1921 bis 1. 4. 1923 war ich als Praktikant in verschiedenen Werkstätten der Rasselsteiner Eisenwerksgesellschaft in Neuwied tätig. Von Ostern 1923 bis Ostern 1926 besuchte ich das Kaiser Wilhelm-Realgymnasium in Koblenz und bestand an dieser Anstalt die Reifeprüfung. Ich studierte im Sommersemester 1926 und im Wintersemester 1926/27 an der Universität Bonn, im Sommersemester 1927 an der Universität Wien und vom Wintersemester 1927/28 bis zum Wintersemester 1930/31 wieder an der Universität Bonn Physik, Chemie, Mathematik und Mineralogie. Am 19. 2. 1932 legte ich das wissenschaftliche und am 16. 3. 1934 das pädagogische Examen für das Lehramt an höheren Schulen ab, worauf am 1. 4. 1934 meine Ernennung zum Studienassessor erfolgte. Die mündliche Promotionsprüfung fand am 26. 6. 1935 statt.

Printed in Germany.

Buchdruckerei Carl Ritter G.m.b.H.
Wiesbaden.